

EXERCICES : EQUILIBRE ENTRE PHASES D'UN SYSTEME BINAIRE

2023-2024

Exercice 1

Propriétés physiques moléculaires

	Polarité (D)	Volume de polarisabilité ($\times 10^{-30} \text{ m}^3$)	Masse volumique à 293 K ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Eau	1,8	1,45	998,2
Méthanol	1,7	3,3	791,4

Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa d'un mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K.Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la **figure 6**.

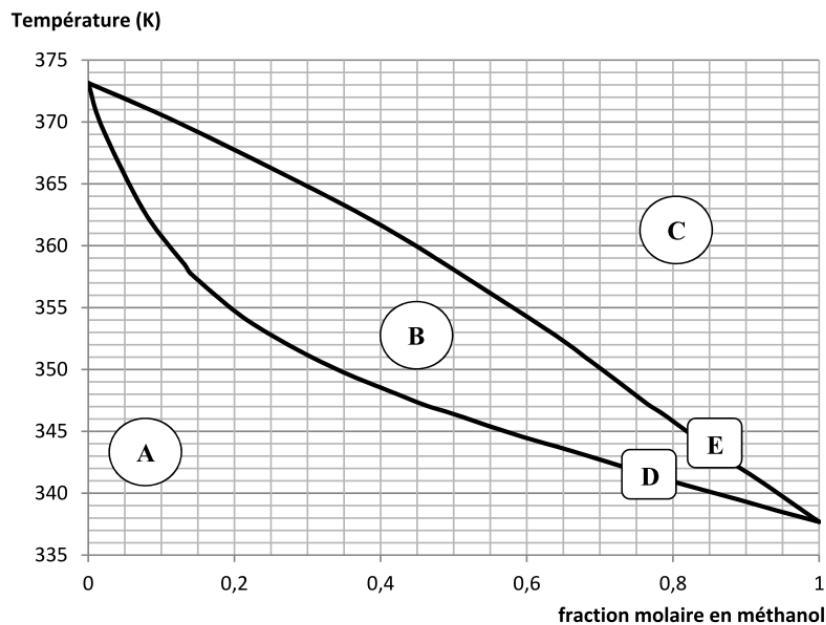


Figure 6 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3 \text{ kPa}$)
(source : Kurihara et al., 1993)

Q38. Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la **figure 6**, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.

Q39. Indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide.

Q40. À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide **M** préparé à 20 °C à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée en HPLC.

Q41. Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange **M**.

Q42. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange **M** de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant sur un exemple le calcul permettant de l'obtenir.

Q43. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

[...]

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**.

À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à $p = 101,3 \text{ kPa}$.

Q45. Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T , montrer que pour chaque constituant noté C_i , on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G p}{x_i^L p^\circ} = \ln K_i^\circ$$

- avec x_i^G : fraction molaire de C_i en phase gazeuse,
 x_i^L : fraction molaire de C_i en phase liquide,
 p° : pression standard,
 K_i° : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T .

Q46. Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K_i^\circ(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_i^\circ$.

Q47. Dédurre des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant C_i , on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G}{x_i^L} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{éb}}} - \frac{1}{T} \right)$$

- avec $T_i^{\text{éb}}$: température d'ébullition de C_i sous p ,
 $\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ$: enthalpie de vaporisation de C_i sous p ,
 R : constante du gaz parfait.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal. On obtient alors le diagramme de la **figure 7**.

Q48. Indiquer si le mélange méthanol-eau est idéal.

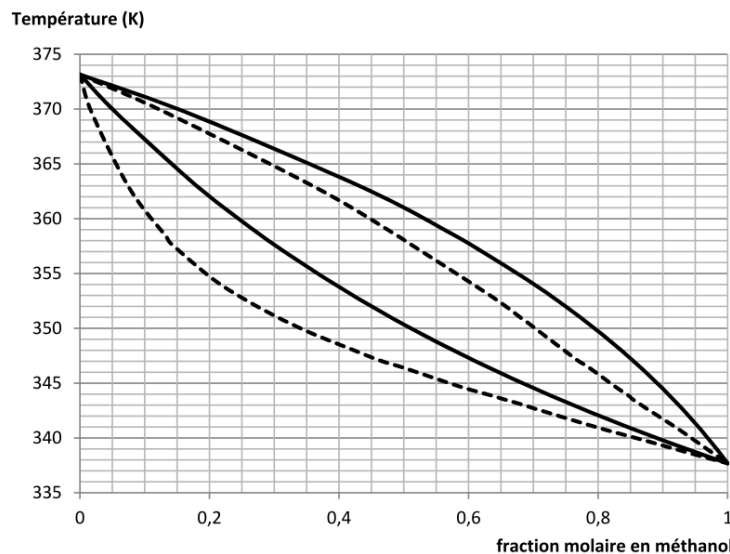
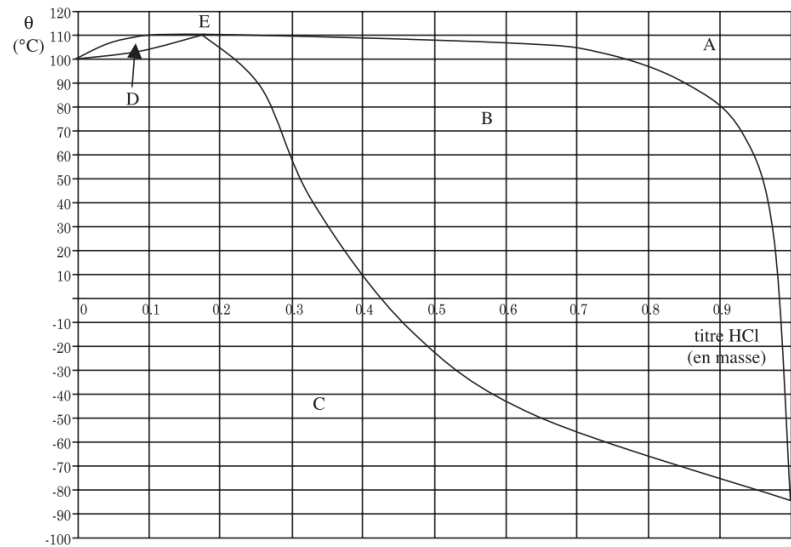


Figure 7 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3 \text{ kPa}$) :
valeurs calculées en supposant le mélange idéal
(trait pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

Exercice 2Diagramme binaire H_2O/HCl 

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange H_2O/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessus. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en $^{\circ}C$).

1) Préciser la nature des domaines A, B, C, D . Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C . Quelle est la particularité du point E ?

2) Déterminer à $25^{\circ}C$ sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.

3) La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

a) Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

b) Un kilogramme de cette solution commerciale est portée à $90^{\circ}C$, sous une pression de 1 bar. Déterminer :

- la masse de la phase liquide ;
- la masse de la phase vapeur
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

Données :

Nombre atomique du chlore $Z = 17$, de l'oxygène $Z = 8$, de l'hydrogène $Z = 1$

Masse molaire atomique du chlore : $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Exercice 3

L'élaboration du whisky

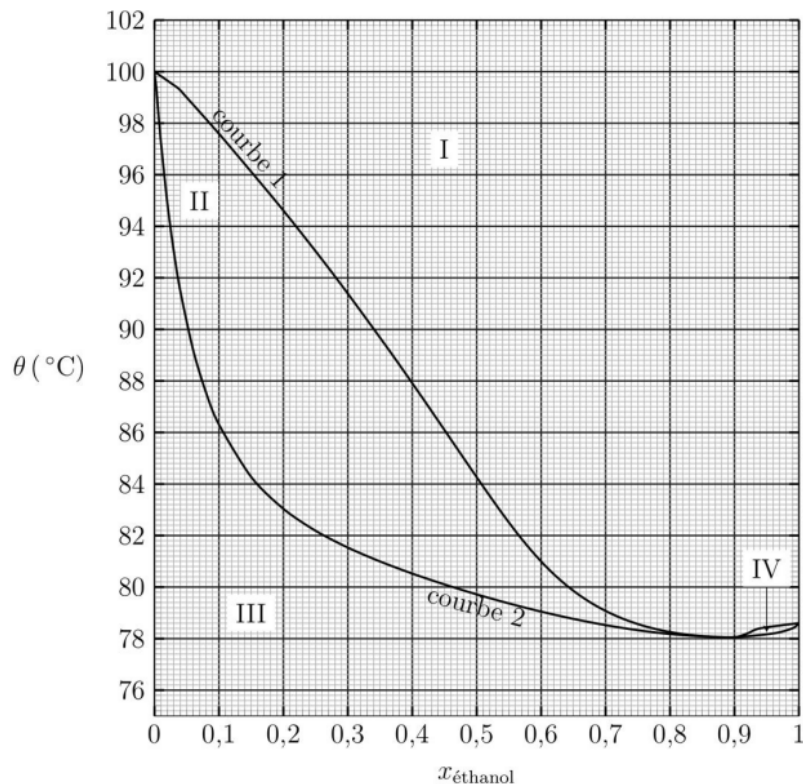
Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le *wash*, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,05$. L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire $x_{\text{éthanol}} = 0,42$.

Document 2 : La distillation du whisky : une double distillation

Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type *pot still*. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.

Document 3: Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relatif au mélange eau-éthanol

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté ci-contre sous une pression $P = 1,0$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température θ , exprimée en degré Celsius.



- Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines I, II, III et IV et nommer les courbes 1 et 2 du diagramme binaire du document 3.
- Nommer le mélange correspondant à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.
- On chauffe un mélange contenant une fraction molaire en éthanol de 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$.
- En vous appuyant sur une construction graphique réalisée sur le document réponse 1 à **rendre avec la copie**, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document 2.
- En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,42$. Proposer une explication à la différence observée.
- Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange qu'à la question précédente.

Exercice 4

Le benzène est un solvant utilisé en chimie organique.

On se propose d'établir le diagramme binaire liquide-vapeur d'un mélange eau (composé 1)-benzène (composé 2). Pour ce faire, on a établi les courbes d'analyse thermique : ces courbes sont obtenues en refroidissant sous 1 bar différents mélanges gazeux eau-benzène. Selon la composition du mélange, on observe sur ces courbes une ou plusieurs ruptures de pente, pouvant correspondre éventuellement à des paliers. Dans le tableau ci-dessous, on indique la fraction molaire d'eau dans le mélange initial gazeux ainsi que les températures de rupture de pente traduisant l'apparition d'une phase liquide. On a souligné les températures correspondant à l'existence d'un palier.

On notera x_1 la fraction molaire d'eau dans le liquide et y_1 la fraction molaire d'eau dans la vapeur.

Point	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉
Fraction molaire d'eau dans le mélange initial	0	0,10	0,20	0,26	0,30	0,50	0,70	0,90	1
Première température de rupture de pente (K)	<u>353,0</u>	348,7	344,0	<u>340,8</u>	343,8	355,6	363,9	370,2	<u>373,0</u>
Deuxième température de rupture de pente (K)		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	

- Tracer l'allure du diagramme binaire du mélange eau-benzène $T = f(x_1 \text{ ou } y_1)$ en faisant apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition dans deux couleurs différentes.
Indiquer, sur ce schéma, la nature des phases présentes dans les différents domaines.
- D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle ou totale ? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.
- Comment appelle-t-on le point A₄ ? Indiquer la composition du système en ce point.

On refroidit sous 1 bar un mélange gazeux de fraction molaire en eau $y_1 = 0,10$.

- Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.

On chauffe un mélange liquide équimolaire eau – benzène sous 1 bar.

- A quelle température l'ébullition commence-t-elle ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation.

- Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

On introduit à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression $P^\circ = 1$ bar, un mélange constitué de 1,4 moles d'eau et 0,6 mole de benzène.

- Indiquer la composition exacte du système à l'équilibre (nature des phases et quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase) pour les températures suivantes :
 - $T = 330,0$ K
 - $T = 355,6$ K
 - $T = 370,2$ K

Exercice 5

Le naphthalène ($C_{10}H_8$) est un composé organique dont la température d'ébullition sous la pression de 1,013 bar, indiquée plus haut, est élevée. La purification de tels composés par distillation isobare classique est souvent techniquement difficile et on envisage plutôt le procédé d'hydrodistillation.

1 - Expliquer le principe de l'hydrodistillation d'un composé organique à point d'ébullition élevé et donner le schéma précis du montage à réaliser pour une telle opération.

2 - On envisage la distillation sous une pression de 1,013 bar d'un mélange d'eau et de naphthalène. Sous cette pression, le mélange bout à 97,8 °C. Sachant qu'à cette température, la pression de vapeur saturante du naphthalène est de 0,033 bar, calculer le pourcentage massique de naphthalène dans le distillat.

Exercice 8

1. Écrire la représentation de Lewis de la molécule d'hydrazine N_2H_4 sachant que dans cette molécule les deux atomes d'azote sont équivalents. Donner un ordre de grandeur de la longueur de la liaison N-N.
 2. L'angle HNH dans l'hydrazine vaut 108° . Justifier cette valeur.
- L'hydrazine et l'eau sont miscibles en toutes proportions et forment un azéotrope caractérisé par une température d'ébullition de $121^\circ C$ et une fraction massique en hydrazine $w_h = 0,701$ à la pression $P = 1013 \text{ hPa}$.
6. Justifier que l'hydrazine est miscible en toutes proportions avec l'eau.
 7. Représenter l'allure du diagramme binaire liquide/vapeur eau-hydrazine $T = f(w_h)$ sous $P = 1013 \text{ hPa}$ (w_h correspondant à la fraction massique en hydrazine).
 8. Expliquer pourquoi l'hydrazine anhydre ne peut être obtenue par distillation de la solution aqueuse obtenue.

Données sur l'hydrazine :

- Température de fusion : $275,0 \text{ K}$
- Température d'ébullition : $384,5 \text{ K}$ sous 1013 hPa
- Densité à 298 K : $1,00$
- Moment dipolaire : $1,85 \text{ D}$

Exercice 9

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme présenté sur la figure illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique.

Données : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{aniline}} = 93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

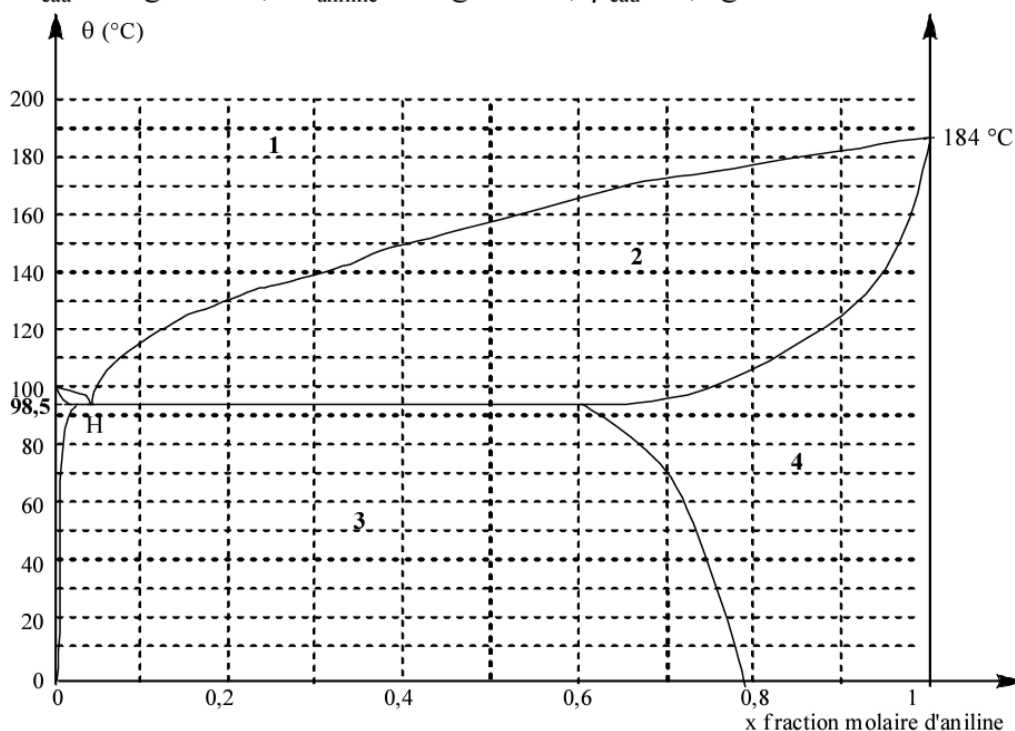


Diagramme binaire eau / aniline

1. Quel nom donne-t-on au point H ?
2. Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

- 3.** La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25°C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau.
- a)** Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.
 - b)** Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25°C .
- 4.** À 25°C , on introduit 50mL d'eau dans le ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à $x_{\text{mélange}} = 0,50$.
- a)** Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?
 - b)** Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives.
- 5.** On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées.
- a)** Que se passe-t-il à la température de 98,5°C ?
 - b)** On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la courbe d'analyse thermique.
- 6.** On réalise une hydrodistillation du mélange précédent. Pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ?